

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

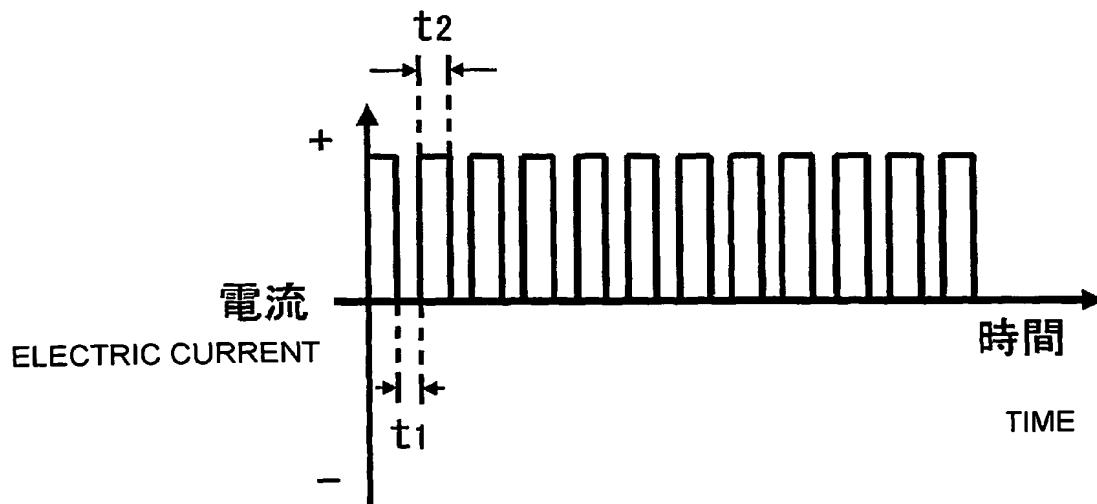
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/047214 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/44, 10/40 (NISHIYAMA, Junko) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 神部千夏 (KANBE, Chika) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014508
- (22) 国際出願日: 2003年11月14日 (14.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 速水進治 (HAYAMI, Shinji); 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-8 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-334954
2002年11月19日 (19.11.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西山 淳子

(54) Title: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY SYSTEM AND METHOD FOR OPERATING LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池システムおよびリチウムイオン二次電池の運転方法



(57) Abstract: Decrease in the charge or discharge capacity of a lithium-ion secondary battery during a charge or discharge with a large current is suppressed without altering the design of the battery. When a lithium-ion secondary battery for passenger vehicles such as electric vehicles and hybrid vehicles is charged or discharged with a large current, for example at a charge/discharge rate of 5C or higher, the operation is intermittently carried out by repeating a charge/discharge period (t_2) and a pausing period (t_1).

(57) 要約: リチウムイオン二次電池自体の設計を変更することなく、大電流で放電または充電する際の放電または充電容量の低下を低減する。電動自動車やハイブリッド自動車等の乗用車用のリチウムイオン二次電池をたとえば5C以上の大電流で放電または充電する際に、通電 (t_2) および休止 (t_1) を繰り返し行う間欠的な通電を行う。

明 細 書

リチウムイオン二次電池システムおよびリチウムイオン二次電池の運転方法

5

技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池システムおよびリチウムイオン二次電池の運転方法に関する。

10 背景技術

近年、環境問題への関心の高まりとともに、電動自動車やハイブリッド自動車等の開発が活発に行われている。これに伴い、電動自動車やハイブリッド自動車等に用いられる100W～1000W程度の中電力バッテリーや1000W以上の大電力バッテリーの開発も進められている。自動車用の電池

15 としては、鉛電池やニッケル・水素電池を大量に組み合わせた大型のバッテリーが主に用いられているが、このようなバッテリーは重量当りのエネルギー密度および体積当りのエネルギー密度が低いという問題があった。そのため、出力や発熱等でより優れた特性を示すリチウムイオン二次電池をこのような自動車用に適用することが望まれる。

20 従来、負極に金属リチウムを用いたりリチウムイオン二次電池においては、急速に充電を行うと、針状・樹枝状の結晶状態であるデンドライトとしてリチウムが析出し、正極・負極間の短絡を招くという問題があった。このような問題を解決するために、通電・停止を繰り返すパルス電流方式で充電することにより、デンドライトの成長を防止して充電不良を生じることなく繰り返

25 返し充電できる技術が開示されている（特許文献1）。

一方、このようなデンドライト成長による問題を解決すべく、負極に炭素材料を使用したリチウム二次電池が開発されるようになってきた。しかし、このようなりチウムイオン二次電池では、炭素材料の不可逆性により、初回

充電時に容量ロスがあるという問題がある。このような問題を解決するために、初回充電時に微小電流で過放電させることにより、電池容量を向上させる技術が開示されている（特許文献 2）。

また、従来、リチウム型の充電可能電池の充放電電流が小さい場合であっても、リチウム陽極付近に形成された不動態膜の消滅を防ぐために、必要な充放電電流よりも大きい電流（たとえば、電池の公称容量を C とした場合に C / 2 以上）を間欠的に使用する技術が開示されている（特許文献 3）。

特許文献 1 特開平 6 - 3 6 8 0 3 号公報

特許文献 2 特許第 2 9 4 9 7 0 5 号公報

10 特許文献 3 特開昭 6 4 - 7 7 4 3 2 号公報

特許文献 4 特開 2 0 0 2 - 2 6 0 6 7 3 号公報（表 3、比較例 3）

発明の開示

ところで、現在、リチウムイオン二次電池の容量は、電極材料に工夫を施しても、せいぜい 1 3 0 m A h / g 程度である。しかし、リチウムイオン二次電池を自動車やバイク等の乗用車に適用する場合、乗用車の加速時や減速時に、1 0 A 以上の大電流での充放電が必要となる。リチウムイオン二次電池自体の設計を変えずに大電流を得るためには、たとえばリチウムイオン二次電池を公称容量に対して高い電流値で充放電させることが考えられる。しかし、従来のリチウムイオン二次電池では、電池の公称容量に対する電流値が大きくなるにつれて、放電可能な実容量が小さくなるという問題点があった。たとえば特開 2 0 0 2 - 2 6 0 6 7 3 号公報に示すように、従来のリチウムイオン二次電池では、放電レートを 3 C とした場合、放電容量が大幅に低下している。電流値を大きくし、連続通電時間を長くすると、リチウムイオンの拡散抵抗の影響が大きくなり、リチウムイオンの移動速度が低下してしまう。そのため、I R ドロップが大きくなり、電池の上限電圧（開回路電圧）または下限電圧（放電終止電圧）を超えてしまうことが原因だと考えられる。

本発明の目的は、リチウムイオン二次電池自体の設計を変更することなく、大電流で放電または充電する際の放電または充電容量の低下を低減する技術を提供することにある。

5 本発明によれば、リチウムイオン二次電池を所定の放電レートまたは充電レート以上で放電または充電する際に、通電および休止を繰り返し行う間欠的な通電を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池の運転方法が提供される。

ここで、所定の放電レートまたは充電レート以上であるか否かは電流値に基づき判断することもできる。本発明のリチウムイオン二次電池は乗用車等
10 の大電流での放電または充電を必要とする装置に適用することができる。本発明によれば、リチウムイオン二次電池を大電流で放電または充電する場合であっても、間欠的な通電を行うため、リチウムイオンの拡散抵抗の影響を低減し、リチウムイオンを均一に拡散させることができる。この結果、リチウムイオンの移動が促進されるので、リチウムイオン二次電池の実効容量の
15 低減を抑えることができる。これにより、リチウムイオン二次電池の設計を変更することなく大電流での放電または充電を好適に行うことができる。

本発明において、リチウムイオン二次電池の通常運転時にこのような間欠的な通電を行うことができる。ここで、通常運転時とは、初回充電時に限らず、実際に負荷または充電器への放電または充電を行う時のことである。

20 本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池を放電する際に、前記休止を、リチウムイオン二次電池の電圧を放電終止電圧まで放電させた後に、当該電圧が開回路電圧の70%以上に回復するのに要する時間以上行うことができる。

25 休止時間の下限はとくに限定されないが、リチウムイオン二次電池の電圧を終止電圧まで放電させた後に、当該電圧が開回路電圧の70%以上に回復するのに要する時間以上とすることができる。この程度の時間休止を行うことにより、リチウムイオンが不均一な状態から均一な平衡状態に近づくので、リチウムイオン二次電池の実効容量の低減を抑えることができる。図3を参

照して後述するように、放電を行った後、通電を休止すると、電圧は速やかに回復する。休止時間は、たとえば0.001秒以上とすることができる。

また、休止時間の上限もとくに限定されないが、リチウムイオン二次電池が搭載される装置の運転に影響が出ない程度の時間、たとえば10秒以下とすることができる。これにより、装置の運転に影響を与えることなく、有効な実効容量を大きくすることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池を充電する際に、前記休止を、前記リチウムイオン二次電池の電圧を充電終止電圧まで充電させた後に、当該電圧が開回路電圧と充電終止電圧の電圧差の70%以上低下するのに要する時間以上とすることができる。

ここで、充電終止電圧とは、リチウムイオン二次電池を充電させた場合の終止電圧のことである。リチウムイオン二次電池を大電流で充電した場合、リチウムイオンの拡散抵抗の影響により、リチウムイオンの移動が阻害されることにより、充電終止電圧が開回路電圧以上になってしまう。このような場合にも、通電を休止することにより、リチウムイオンが不均一な状態から均一な平衡状態に近づくので、リチウムイオン二次電池の電圧を開回路電圧に近づけることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、通電および休止を、一定の間隔で繰り返し行うことができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池の放電レートまたは充電レートが5C以上のときに、間欠的な通電を行うことができる。

ここで、満充電状態のリチウムイオン二次電池を1時間で完全放電状態にする充（放）電レートを1Cとする。このような大電流でリチウムイオン二次電池を放電または充電する場合、上述したようなリチウムイオンの拡散抵抗の影響が問題となるが、本発明によれば、間欠的な通電を行うことによりリチウムイオンの不均一な状態が解消されるので、リチウムイオン二次電池の実効容量の低減を抑えることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池が、Li金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質を含むことができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池は、4V級または5V級のスピネル型の
5 リチウムマンガン複合酸化物により構成された正極活物質を含むことができる。さらに、リチウムイオン二次電池は、天然黒鉛、人造黒鉛など各種の炭素材料を主成分として構成された負極活物質を含むことができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法において、リチウムイオン二次電池は、電動自動車またはハイブリッド自動車の電源装置に組み込むこと
10 ができる。

本発明によれば、リチウムイオン二次電池と、リチウムイオン二次電池を所定の放電レートまたは充電レート以上で放電または充電する際に、通電および休止を繰り返し行う間欠的な通電を行う制御部と、を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池システムが提供される。

15 本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、制御部は、リチウムイオン二次電池を放電する際に、休止を、リチウムイオン二次電池の電圧を終止電圧まで放電させた後に、当該電圧が開回路電圧の70%以上に回復するのに要する時間以上行うことができる。

20 本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、リチウムイオン二次電池の電圧を測定する電圧測定部をさらに含むことができ、制御部は、リチウムイオン二次電池を充電する際に、休止を、前記リチウムイオン二次電池の電圧を充電終止電圧まで充電させた後に、当該電圧が開回路電圧と充電終止電圧の電圧差の70%以上低下するのに要する時間以上行うことができる。

25 本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、リチウムイオン二次電池の放電レートまたは充電レートを検出する検出部をさらに含むことができ、制御部は、前記放電レートまたは充電レートが5C以上のときに、間欠的な通電を行うことができる。

本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、リチウムイオン二次

電池は、Li 金属に対して 4.5 V 以上の平均放電電位を有する正極活物質を含むことができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、リチウムイオン二次電池は、4 V 級または 5 V 級のスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物により構成された正極活物質を含むことができる。

- 5 さらに、リチウムイオン二次電池は、天然黒鉛、人造黒鉛など各種の炭素材料を主成分として構成された負極活物質を含むことができる。

本発明のリチウムイオン二次電池システムにおいて、リチウムイオン二次電池は、電動自動車またはハイブリッド自動車の電源装置に組み込まれてよい。

10

図面の簡単な説明

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

- 15 図 1 は、本発明のリチウムイオン二次電池システムの一例を示すブロック図である。

図 2 は、制御部により制御される電流パターンを示す図である。

図 3 は、リチウムイオン二次電池を放電させた後の、電圧の復帰状態を示す図である。

- 20 図 4 は、制御部により制御される電流パターンを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下の実施の形態で説明するリチウムイオン二次電池は、電動自動車やハイブリッド自動車等比較的大電流を要する装置の電源装置に適切に組み込まれて用いることができる。

本発明の二次電池は、リチウム含有金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を持つ負極とを備えている。上記正極と負極の間には、電氣的接触を生じさせないようなセパレータが挟

まれる。また、上記正極と負極はリチウムイオン伝導性を有する電解液に浸された状態であり、これらが電池ケースの中に密閉された状態となっている。本発明の二次電池システムは、このように構成された二次電池を複数直列に接続した組電池である。

- 5 本実施の形態の二次電池においては、4 V級の正極材料、または5 V級の正極材料（Li金属に対して4.5 V以上の平均放電電位を有する材料）を正極活物質として用いる。

4 V級の正極材料としては、たとえば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有金属酸化物を用いることができる。この中でも、
10 LiMn_2O_4 で表されるスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物が好ましく用いられる。 LiMn_2O_4 を用いた場合、3価のMnを他元素で置換することもできる。たとえば、組成式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （MはAl、B、Cr、Co、Ni、Ti、Fe、Mg、Ba、Zn、Ge、Nbから選ばれる1種以上、 $0.01 \leq x \leq 1$ ）で表されるリチウムマンガン複合酸化物を用いることが
15 できる。これにより、構造安定性を向上させることができる。

5 V級の正極材料としては、たとえばリチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。リチウム含有複合酸化物としては、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ （ $0 \leq x < 1$ 、 $\text{M} = \text{Ni}$ 、 Co 、 Cr 、 Cu 、 Fe ）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 LiMPO_4 （ $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe ）で表されるオリ
20 ビン型リチウム含有複合酸化物、 LiNiVO_4 などの逆スピネル型リチウム含有複合酸化物などが例示される。

上記の正極活物質のなかでも、 130 mAh/g 以上の高容量が得られ、安定な結晶構造を持つスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を用いることが好ましい。この活物質におけるNiの組成比
25 x は0.4～0.6の範囲とする。このようにすることによって、4.5 V以上での放電領域を十分に確保し、エネルギー密度を向上させることができる。

また正極活物質として、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中のMnの一部をLi、A

l、Mg、Ti、Si、Geにより置換したものをを用いるとさらにサイクル特性が向上する。Mnの一部を上記のような元素により置換することにより、活物質の結晶構造がさらに安定化される。このため、電解液の分解が抑制されることから電解液の分解生成物の生成量が減る。したがって、電解液の分解生成物の負極への堆積が低減されると推定される。

さらに、上記活物質中のOの一部をFやClなどにより置換した活物質においては、より一層、結晶構造が安定化されることから、さらに良好なサイクル特性が実現する。また、Mnの一部をLi、Al、Mgのような1～3価の元素により置換した系では、Ni価数の増加に伴い、置換量とともに容量低下してしまう。F、ClといったハロゲンによるOの置換は、このNi価数の増加を相殺するため高容量を保つことが可能となるメリットを併有する。

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛など各種の炭素材料を主成分として用いることができるが、なかでも非晶質炭素を主成分とすることが好ましい。こうすることにより、電解液の分解生成物の負極表面への堆積を低減することができ、サイクル特性向上に資することができる。ここで、本発明における非晶質炭素とは、CuK α 線を用いたX線回折法の2 θ 値で15～40度に頂点を有するブロードな散乱帯を有する炭素材料をいう。

また、負極活物質には、リチウムを吸蔵放出可能な材料が副成分として含まれていても良い。リチウムを吸蔵・放出可能な材料としては、炭素材料、Li金属、Si、Sn、Al、SiO、SnOなどを混合して用いることができる。

負極活物質は、導電性付与剤と結着剤によって集電体上に形成される。導電付与剤の例としては、炭素材料の他、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどが用いられる。集電体としてはCuなどを主体とする金属薄膜を用いる。

次に、本発明のリチウムイオン二次電池の動作について説明する。正極と負極に電圧を印加することにより、正極活物質からリチウムイオンが放出し、

負極活物質にリチウムイオンが吸蔵され、充電状態となる。一方、充電時とは逆に、正極と負極の電氣的接触を電池外部で起こすことにより、負極活物質からリチウムイオンが放出され、正極活物質にリチウムイオンが吸蔵されることにより、放電が起こる。

- 5 本発明の電池の形状には制限がなく、セパレータを挟んで対向した正極、負極を巻回型、積層型などの形態を取ることが可能であり、セルにも、コイン型、ラミネートパック、角型セル、円筒型セルを用いることができる。

図 1 に、本発明の実施の形態におけるリチウムイオン二次電池システムの一例を示す。リチウムイオン二次電池システム 10 は、リチウムイオン二次電池 12 と、制御部 14 と、負荷（または充電器）16 と、電流センサ 18 と、電圧センサ 20 とを含む。制御部 14 は、リチウムイオン二次電池 12 を放電または充電する際の負荷（または充電器）16 への通電を制御する。電流センサ 18 は、リチウムイオン二次電池 12 の電流値を測定する。電圧センサ 20 は、リチウムイオン二次電池 12 の電圧を測定する。制御部 14 は、電流センサ 18 により測定された電流値が所定値以上の場合、負荷（または充電器）16 への通電を間欠的に行う。制御部 14 が間欠的な通電を行う手段はとくに制限されず、既知のスイッチ回路等を設けて電流値が所定値以上の場合、負荷（または充電器）16 への通電を間欠的に行うことができる。また、制御部 14 は、電流センサ 18 により測定された電流値に基づきリチウムイオン二次電池 12 の放電レートまたは充電レートを算出し、当該放電レートまたは充電レートが所定値以上の場合に、負荷（または充電器）16 への通電を間欠的に行うようにしてもよい。

図 2 は、制御部 14 により制御される間欠的な電流パターンを示す。このように、制御部 14 は、リチウムイオン二次電池 12 が所定時間 t_2 の通電と所定時間 t_1 の休止を繰り返しながら放電または充電を行うように制御する。

図 3 は、放電レートを 20 C として、電圧が終止電圧（2.5 V）となるまで放電させた後に放電を休止した場合の電圧の復帰状態を示す図である。図 3（a）は復帰の割合（%）を、図 3（b）は復帰電圧値（V）を示す。

図示したように、放電休止後約 0.001 秒の時点で電圧は開回路電圧（4.1 V）の約 70 % 以上に回復した。ここでは放電レートが 20 C の場合の電圧の復帰状態を示したが、放電レートが 5 C または 10 C のときも、同様の復帰状態を示した。休止時間はとくに限定されないが、たとえば 0.001 秒以上 10 秒以下とすることができる。

リチウムイオン二次電池 12（図 1）を充電する際の休止時間もとくに限定されず、放電時と同程度の時間とすることができる。また、充電時には、制御部 14 は、電圧センサ 20 により測定されたりチウムイオン二次電池 12 の電圧を参照にして、当該電圧がリチウムイオン二次電池 12 の開回路電圧より大きい場合、電圧が開回路電圧以下になるまで通電を休止する制御を行うようにしてもよい。

図 2 においては、電流値（放電レートまたは充電レート）を一定にして放電させる例を示したが、制御部 14 は、図 4 に示すように、電流値が異なる場合に間欠的な放電を行うこともできる。

実施例

（実施例 1）

ここでは、4 V 級の正極材料を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。

まず負極活物資として非結晶炭素を用い、銅箔シート（厚さ約 15 μm ）の両面に非結晶炭素を 50 μm 程度の厚さで塗布して負極体を形成した。なお非晶質炭素としては、呉羽化学社製のカーボトロン（登録商標）P を用いた。正極活物質としては、リチウムマンガン複合酸化物を用い、アルミニウム箔シート（厚さ約 20 μm ）の両面にリチウムマンガン複合酸化物を約 70 μm 程度の厚さで塗布して正極体を形成した。次いで、負極体および正極体がポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムの積層型セパレータ（厚さ約 25 μm ）を挟んで電氣的接触がないように対向配置させた。その後、負極体および正極体の電極集電部（未塗布部）にそれぞれニッケル負極

端子（厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）、およびアルミニウム正極端子（厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を超音波溶接により取り付けた。つづいて、これをアルミニウム箔のラミネートフィルム（厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）で包み、内部にプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの非水系溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解させた電解液を注入し、減圧下で熱融着封止を行ってリチウムイオン二次電池を得た。

以上のようにして作製したリチウムイオン二次電池（公称容量 2 Ah ）について、以下の表 1 に示す放電レートにおいて、間欠的に放電を行い（ 10 秒放電後 0.8 秒休止の繰り返し）、終止電圧（ 2.5 V ）になるまでの放電時間を測定し、各場合の実効容量を算出した。その結果を表 1 に示す。また、各放電レートにおいて、連続的に放電を行った場合についても同様に実効容量を算出した。表 1 には、間欠的に放電を行った場合の実効容量を連続的に放電を行った場合の実効容量で除した実効容量倍率も示す。

表 1

放電レート	間欠的放電時の 実効容量 (Ah)	連続的放電時の 実効容量 (Ah)	実効容量倍率
1C	1.72	1.70	1.01
5C	1.69	1.59	1.06
10C	1.55	1.20	1.29
20C	0.98	0.29	3.38

表 1 に示すように、放電レートが 1 C のときの実効容量倍率は約 1.01 で、間欠的な放電でも連続的な放電でも実効容量にはほとんど差がなかったが、放電レートが増加するに従って、間欠的な放電を行うことにより、実効容量倍率が上昇することが示された。このように、本発明のリチウムイオン二次電池の運転方法によれば、とくに放電レートが高い場合に、リチウムイオン二次電池の重量当たりのエネルギー密度および体積当たりのエネルギー密度を向上させることができる。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。このリチウムイオン二次電池について、放電レートを 2.5 C として、間欠的（1 秒放電後 1 秒休止の繰り返し）および連続的に放電を行い、終止電圧（2.5 V）までの放電可能時間を測定し、各場合の実効容量を算出した。その結果を表 2 に示す。表 2 には、間欠的に放電を行った場合の実効容量を連続的に放電を行った場合の実効容量で除した実効容量倍率も示す。

表 2

放電レート	間欠的放電時の 実効容量 (A h)	連続的放電時の 実効容量 (A h)	実効容量倍率
2.5 C	0.64	0.28	2.30

以上のように、放電レートを 2.5 C とした場合も、間欠的な放電を行うことにより、実効容量倍率が上昇することが示された。このように、間欠的な放電を行うことにより、放電レートが高い場合であっても、実効容量の低下を低減することができた。

(実施例 3)

ここでは、5 V 級の正極材料を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた以外、実施例 1 と同様の製法でリチウムイオン二次電池を得た。

以上のようにして作製したリチウムイオン二次電池について、放電レートを 2.0 C として、間欠的（1.0 秒放電後 0.8 秒休止の繰り返し）および連続的に放電を行い、2.5 V 終止電圧までの放電可能時間を測定し、各場合の実効容量を算出した。その結果を表 3 に示す。表 3 には、間欠的に放電を行った場合の実効容量を連続的に放電を行った場合の実効容量で除した実効容量倍率も示す。

表 3

放電レート	間欠的放電時の 実効容量 (A h)	連続的放電時の 実効容量 (A h)	実効容量倍率
20 C	0.80	0.23	3.48

表 3 に示すように、5 V 級の正極材料を用いた場合も、放電レートが高い場合には、間欠的な放電を行うことにより、実効容量倍率が上昇することが示された。

5

(実施例 4)

実施例 1 と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、充電レートを 20 C として間欠的 (10 秒充電後 0.8 秒休止の繰り返し) および連続的に充電を行った。以上のようにして充電したリチウムイオン二次電池をそれぞれ 10 C で連続的に放電させて終止電圧 (2.5 V) になるまでの放電時間を測定し、各場合の実効容量を算出した。この場合も、間欠的な充電を行った場合の方が実効容量が上昇することが示された。

以上、本発明を実施の形態および実施例をもとに説明した。この実施の形態および実施例は例示であり、その各構成要素や各処理プロセスの組合せに
15 いろいろな変形例が可能であり、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

たとえば、上記実施例では、通電時間および休止時間をそれぞれ一定としたパターンで間欠的な放電または充電を行う例を示したが、休止時間および通電時間は、異なる時間間隔で行うこともできる。

20 以上説明したように、本発明によれば、リチウムイオン二次電池自体の設計を変更することなく、大電流で放電または充電する際の放電または充電容量の低下を低減することができる。これにより、電池の実効容量が増加することから、電池の搭載量を減らすことができ、システムの軽量化、コストダウンが期待できる。

25

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオン二次電池を所定の放電レートまたは充電レート以上で放電または充電する際に、通電および休止を繰り返し行う間欠的な通電を行う
5 ことを特徴とするリチウムイオン二次電池の運転方法。

2. 請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池の運転方法において、
前記リチウムイオン二次電池を放電する際に、前記休止を、前記リチウム
イオン二次電池の電圧を放電終止電圧まで放電させた後に、当該電圧が開回
路電圧の70%以上に回復するのに要する時間以上行うことを特徴とするリ
10 チウムイオン二次電池の運転方法。

3. 請求の範囲第1項または第2項に記載のリチウムイオン二次電池の運転
方法において、
前記リチウムイオン二次電池を充電する際に、前記休止を、前記リチウム
イオン二次電池の電圧を充電終止電圧まで充電させた後に、当該電圧が開回
15 路電圧と充電終止電圧の電圧差の70%以上低下するのに要する時間以上行
うことを特徴とするリチウムイオン二次電池の運転方法。

4. 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池
の運転方法において、
前記放電レートまたは充電レートが5C以上のときに、前記間欠的な通電
20 を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池の運転方法。

5. 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池
の運転方法において、
前記リチウムイオン二次電池が、Li金属に対して4.5V以上の平均放
電電位を有する正極活物質を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池
25 の運転方法。

6. 請求の範囲第1項乃至第5項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池
の運転方法において、

前記リチウムイオン二次電池は、電動自動車またはハイブリッド自動車の

電源装置に組み込まれたことを特徴とするリチウムイオン二次電池の運転方法。

7. リチウムイオン二次電池と、

5 前記リチウムイオン二次電池を所定の放電レートまたは充電レート以上で放電または充電する際に、通電および休止を繰り返し行う間欠的な通電を行う制御部と、

を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

8. 請求の範囲第7項に記載のリチウムイオン二次電池システムにおいて、

10 前記制御部は、前記リチウムイオン二次電池を放電する際に、前記休止を、前記リチウムイオン二次電池の電圧を終止電圧まで放電させた後に、当該電圧が開回路電圧の70%以上に回復するのに要する時間以上行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

9. 請求の範囲第7項または第8項に記載のリチウムイオン二次電池システムにおいて、

15 前記リチウムイオン二次電池の電圧を測定する電圧測定部をさらに含み、

前記制御部は、前記リチウムイオン二次電池を充電する際に、前記休止を、前記リチウムイオン二次電池の電圧を充電終止電圧まで充電させた後に、当該電圧が開回路電圧と充電終止電圧の電圧差の70%以上低下するのに要する時間以上行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

20 10. 請求の範囲第7項乃至第9項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池システムにおいて、

前記リチウムイオン二次電池の放電レートまたは充電レートを検出する検出部をさらに含み、

25 前記制御部は、前記リチウムイオン二次電池の放電レートまたは充電レートが5C以上のときに、前記間欠的な通電を行うことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

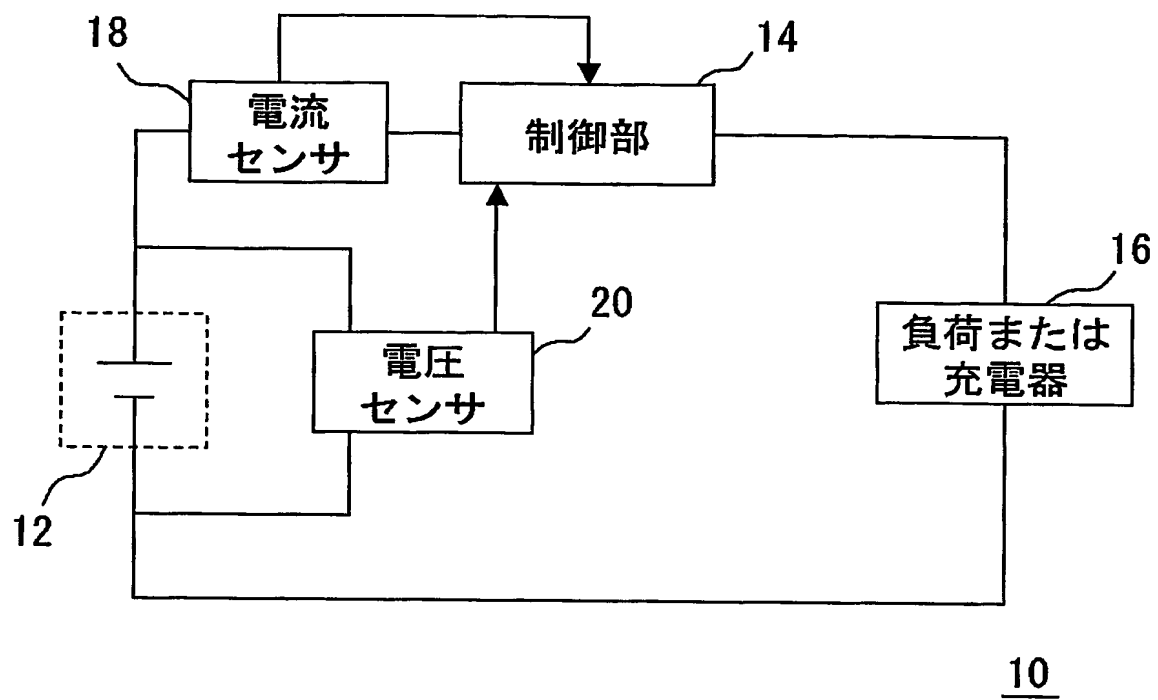
11. 請求の範囲第7項乃至第10項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池システムにおいて、

前記リチウムイオン二次電池は、Li金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

12. 請求の範囲第7項乃至第11項いずれかに記載のリチウムイオン二次電池システムにおいて、

前記リチウムイオン二次電池は、電動自動車またはハイブリッド自動車の電源装置に組み込まれたことを特徴とするリチウムイオン二次電池システム。

Fig.1



2 / 4

Fig.2

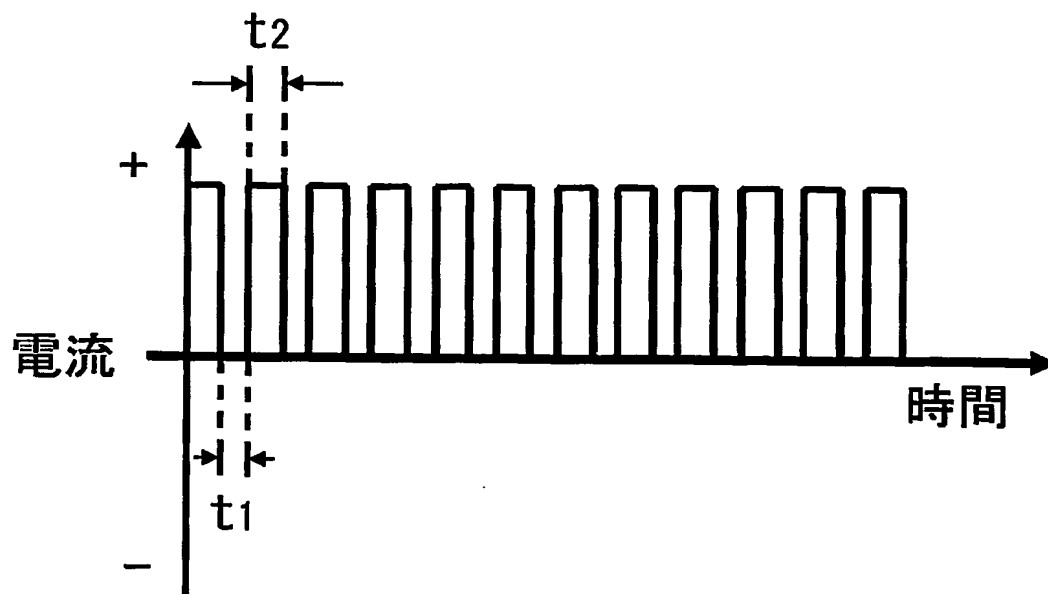
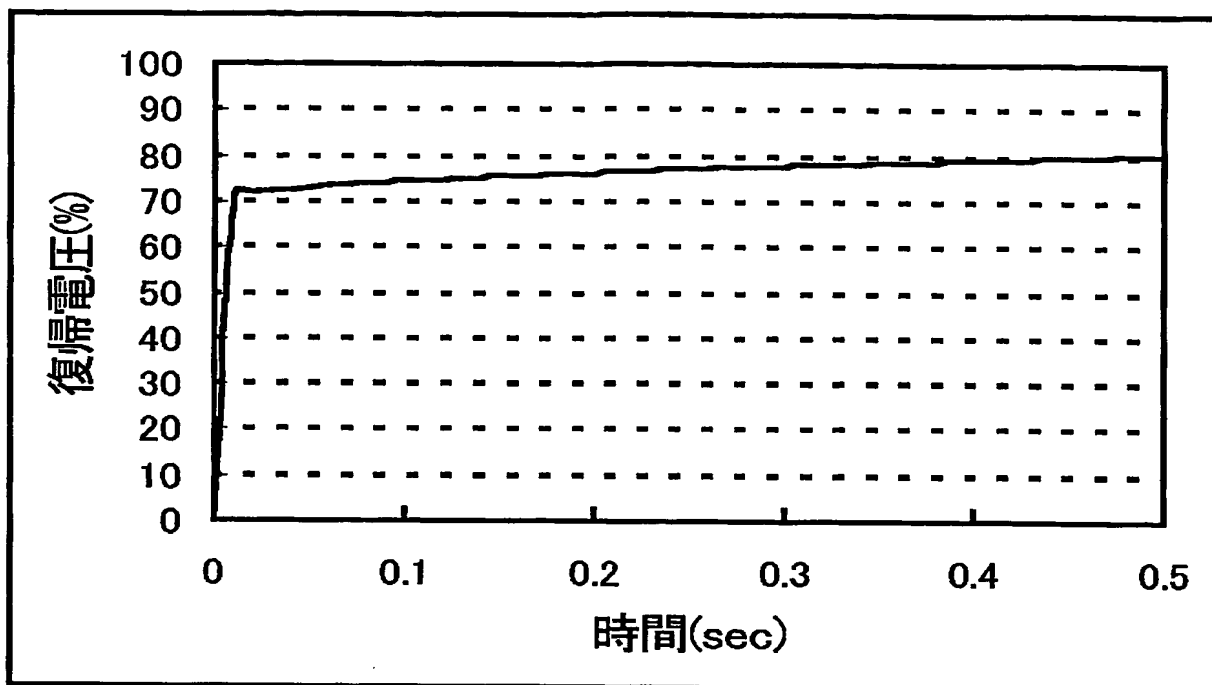


Fig.3

(a)



(b)

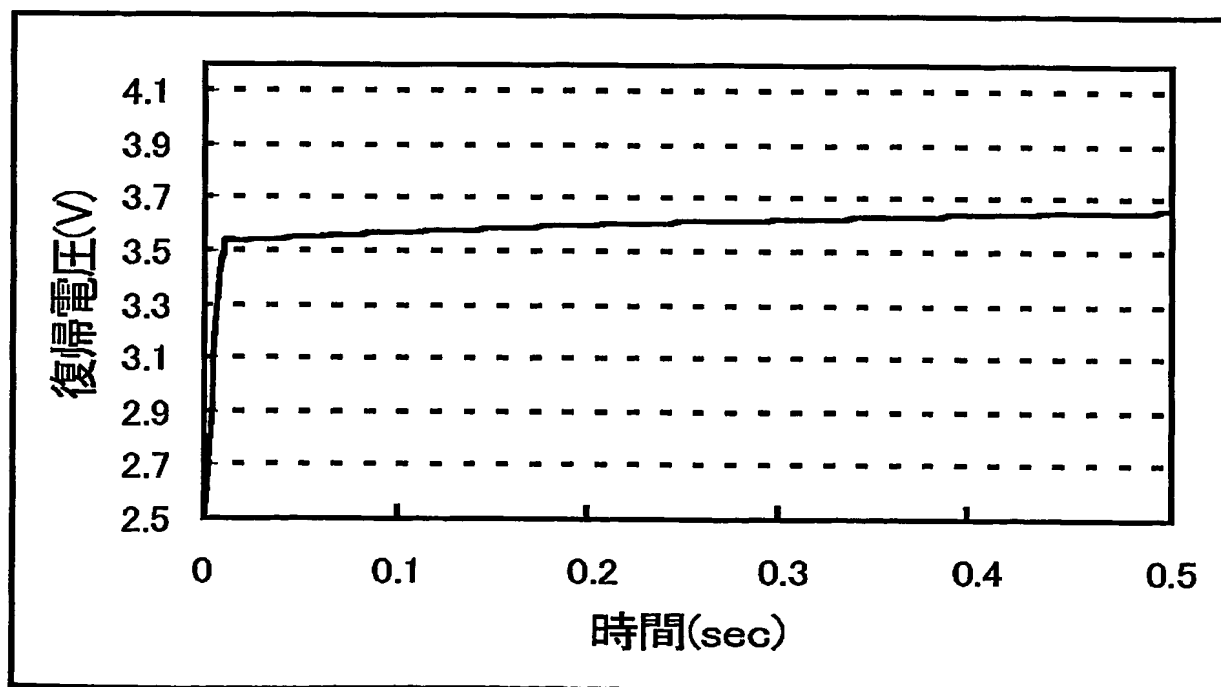
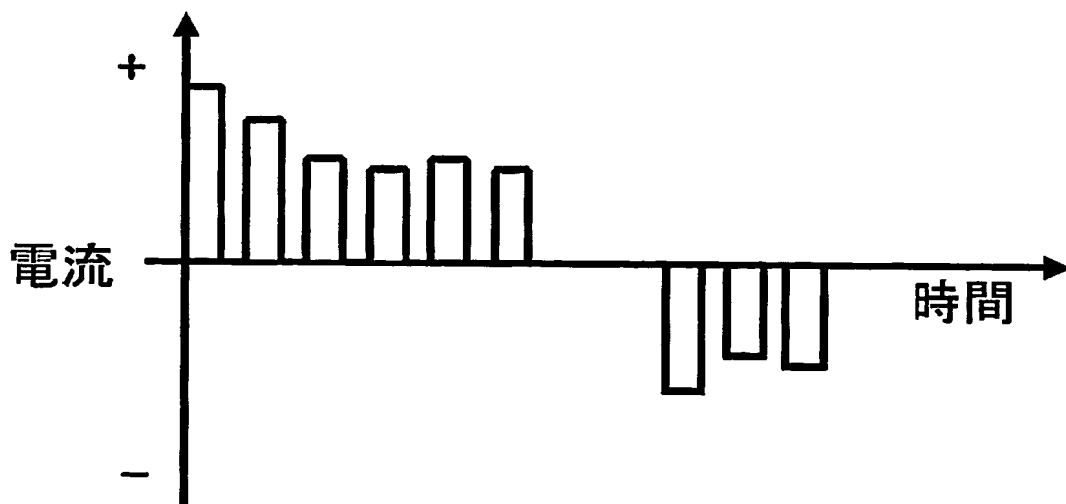


Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/44, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/44, 10/40, H02J7/00-7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-30749 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Claim 1; Par. Nos. [0022] to [0034]; Fig. 4 (Family: none)	1, 3-7, 9-12. 2, 8
P, A	JP 2003-217679 A (Daikin Industries, Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), (Family: none)	1-12
A	JP 2002-260673 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2004 (16.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14508

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M10/44, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M10/44, 10/40, H02J7/00-7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-30749 A (株式会社豊田中央研究所), 2000. 01. 28, 請求項I, [0022]-[0034], 図4 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9-12 2, 8
P A	JP 2003-217679 A (ダイキン工業株式会社), 2003. 07. 31 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-260673 A (東芝電池株式会社), 2002. 09. 13 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477